Über die Kondensation von Alloxan mit in ω-Stellung alkylierten Acetophenonen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Ludwig Link

aus Heilbronn.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 9. März 1910.

118

Referenten:

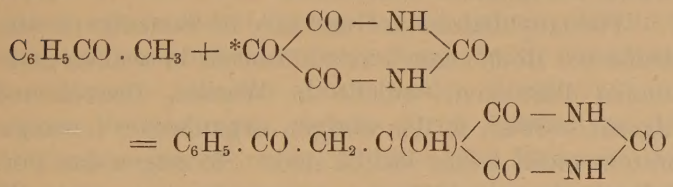
Professor Dr. **Gabriel.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N. 24,
Linienstraße 158.

Meinen Eltern.

Acetophenon kondensiert sich mit Alloxan, wie O. Kühling vor einigen Jahren feststellte[1]), in alkoholischer bzw. wäßriger alkoholischer Salzsäure zu Phenacyldialursäure. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß zwischen dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe des Acetophenons und dem als Träger der Ketoneigenschaften des Alloxans aufzufassenden und in der folgenden Formelgleichung durch * bezeichneten Kohlenstoffatom eine aldolartige Bindung eintritt, wobei im Sinne der nachfolgenden Gleichung ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe abgelöst und von dem mit dem erwähnten Kohlenstoffatom des Alloxans verbundenen Sauerstoffatom gebunden wird.

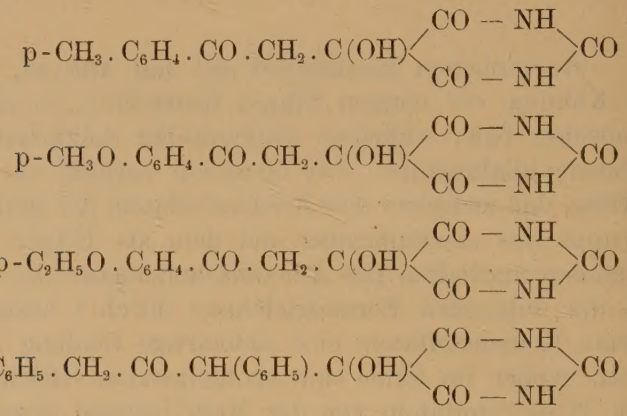


Daß die Entstehung dieser Verbindung in der angegebenen Weise unter Bildung einer an Kohlenstoff gebundenen alkoholischen Hydroxylgruppe verläuft, wurde durch die Darstellung gut kristallisierender Acetyl- und Benzoylverbindungen bewiesen.

---

[1]) Ber. 38, 3003.

In analoger Weise stellte O. Kühling zum Teil in Gemeinschaft mit B. Schneider[2]) Homologe der Phenacyldialursäure dar durch Kondensation von Alloxan mit p-Methylacetophenon, p-Methoxyacetophenon, p-Äthoxyacetophenon und Dibenzylketon. Die erhaltenen Verbindungen entsprechen den Formeln:



Sie wurden als p-Tolacyldialursäure, p-Methoxy- und p-Äthoxyphenacyldialursäure und Diphenylacetonyldialursäure bezeichnet.

Phenacyldialursäure und ihre im Benzolkern substituierten Homologen[3]) kristallisieren in weißen glänzenden Blättchen, welche in Wasser, Benzol und Ligroin schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln meist leicht löslich sind. Sie zeigen das Verhalten schwacher Säuren, neutralisieren annähernd ein Äquivalent wäßriger Alkalilauge, erfordern jedoch zur Lösung eine größere Menge von Alkali; von

---

[2]) Ber. 41, 1658 und Bruno Schneider, Inaug.-Dissert., Berlin 1909.

[3]) Diphenylacetonyldialursäure wurde bisher nicht eingehender untersucht.

$^1/_{10}$ N.-Sodalösung sind sogar mehr als zwei Äquivalente erforderlich. Bei der Einwirkung alkoholischer Natriumäthylatlösung entstehen Salze, deren Metallgehalt in der Mitte zwischen dem für ein ein- und ein zweisäuriges Salz berechneten liegt; dagegen entsprechen die durch Einwirkung alkoholischer Silbernitratlösung gebildeten Silbersalze der Formel von Verbindungen, in welchen zwei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und zwar selbst dann, wenn bei der Darstellung nur die einem Wasserstoffatom äquivalente Menge Silbernitrat zugefügt wurde.

Die ätzalkalischen Lösungen sind wenig beständig, sie zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Farbstoffbildung. Von verdünnten kohlensauren Alkalien werden die Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur zwar zunächst unverändert aufgenommen, bei längerem Stehen erfahren aber auch diese Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung. Durch Erwärmen wird diese beschleunigt. Wird das Erhitzen einige Zeit fortgesetzt, so bildet sich ebenso wie aus den ätzalkalischen Lösungen unter Abspaltung von Ammoniak ein schwer löslicher, bisher nicht näher untersuchter Farbstoff. Als primäre Produkte der bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte kohlensaure Alkalien stattfindenden Zersetzung entstehen Verbindungen, welche durch Aufspaltung des Dialursäureringes unter Addition der Elemente des Wassers gebildet werden. Der Vorgang entspricht der allgemeinen Gleichung

$$R.C_6H_4.CO.CH_2.C(OH)\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\ CO-NH\end{array}\right\rangle CO + H_2O$$

$$= R.C_6H_4.CO.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(OH).CO.NH.CO.NH_2$$

Diese Verbindungen sind als Abkömmlinge der bisher nicht bekannten Säure

$$COOH.CH(OH).CO.NH.CO.NH_2$$

anzusehen, welche entsprechend der Nomenklatur der Oxalursäure

$$COOH.CO.NH.CO.NH_2$$

als Tartronursäure zu bezeichnen ist. Sie erhielten deshalb die Namen Phenacyl- bzw. p-Methyl-, p-Methoxy-, p-Äthoxyphenacyltartronursäure.

Die Phenacyltartronursäure und ihre seither gewonnenen Derivate sind in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten von den Phenacyldialursäuren, aus denen sie entstanden sind, scharf unterschieden. Sie kristallisieren aus Wasser in kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln, lösen sich in Wasser wesentlich leichter als die Dialursäurederivate und sind in Aceton und Äther praktisch unlöslich, welche Eigenschaft zu ihrer Trennung von den entsprechenden Dialursäureabkömmlingen benutzt worden ist. Die Verbindungen zeigen das Verhalten ausgesprochener Säuren, eine Eigenschaft, welche durch die Anwesenheit der freien Carboxylgruppe bedingt wird; sie neutralisieren mehr als 1 Molekül wäßriger Alkalien und werden von der äquivalenten Menge kohlensauren Natriums gelöst. Aus dieser Lösung wurden durch doppelte Umsetzung ein Atom Metall enthaltende Bleisalze erhalten, welche zunächst in amorphen Flocken ausfallen, in einigen Fällen aber beim Stehen unter der Lösung in Kristalle übergehen.

Diese Tartronursäurederivate sind relativ unbeständige Körper. Zwar sind diese Verbindungen, für sich und in kohlensauren Alkalien gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, dagegen sind sie

sehr empfindlich gegen den Einfluß erhöhter Temperatur. Beim Erhitzen der Säure in Substanz und beim Kochen ihrer Lösungen sogar in indifferenten Solvenzien (Wasser oder Aceton) tritt Zersetzung ein. Als erstes Produkt dieser Zersetzung erhält man Verbindungen von sehr schwach sauren Eigenschaften, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Carboxylgruppe entstanden sind. Der Vorgang entspricht der Gleichung

$$R.C_6H_4.CO.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(OH).CO.NH.CO.NH_2$$

$$= CO_2 + R.C_6H_4.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.CO.NH_2$$

Die neuen Verbindungen sind aufzufassen als Derivate des nichtzyklischen Monoureids der Glykolsäure $CH_2OH.CO.NH.CO.NH_2$, in welchem im Gegensatz zu der bekannten Hydantoinsäure der Harnstoffrest die Hydroxylgruppe des Carboxyls substituiert. Diese Verbindung ist bisher nicht dargestellt worden. Als Isomeres der Hydantoinsäure wurde sie als Isohydantoinsäure und die erhaltenen Derivate dementsprechend als Phenacyl-, p-Methyl-, p-Methoxy-, p-Ätoxyphenacylisohydantoinsäure bezeichnet.

Die Kohlendioxydabspaltung gelingt am besten durch mehrstündiges Kochen der Phenacyltartronursäuren mit Aceton. Die Zersetzung ist zwar nicht vollständig, doch gelingt die Trennung von dem unzersetzt gebliebenen Anteil durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung, in welcher die entstandenen Produkte unlöslich sind.

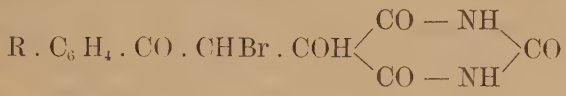
Diese Verbindungen sind wie die früheren feste kristallinische Substanzen; sie besitzen die Eigenschaft sehr schwacher Säuren, neutralisieren nur wenig mehr als die Hälfte der für 1 Molekel be-

rechneten Menge wäßriger Alkalilauge und lösen sich vollständig nur in einem großen Überschuß der letzteren. Natriumäthylat erzeugt in ihren alkoholischen Lösungen zunächst keine Niederschläge, doch können sehr unbeständige und hygroskopische Natriumsalze aus der alkoholischen Lösung mittels Äther abgeschieden werden, welche anscheinend mehr als ein Äquivalent Natrium im Molekül enthalten.

Bezüglich des Verhaltens des Phenacylrestes der Dialursäurederivate ist bisher festgestellt, daß die Methylengruppe desselben die Reaktionsfähigkeit teilweise bewahrt hat, welche das Alkyl im Acetophenon zeigt. Dagegen ließen sich Derivate, welche durch normale auf der Carbonylgruppe beruhende Ketonreaktionen des Phenacylrestes entstehen könnten, bisher nicht erhalten. Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid wirken in freiem Zustand infolge ihrer basischen Eigenschaften zersetzend auf die Verbindungen; in Form ihrer Chlorhydrate sind sie selbst bei erhöhter Temperatur und Druck ohne Einwirkung. Die Reaktionsfähigkeit der Alkylgruppen wurde durch das Verhalten der Verbindungen gegen Brom erwiesen. Ein strikter Beweis, daß das Bromatom die CH_3-Gruppe substituiert, ist zwar bisher nicht erbracht, doch kommt eine andere Stelle, etwa im Benzolkern, besonders mit Rücksicht auf die inzwischen festgestellten Zersetzungen der Bromderivate bei Einwirkung von Wasser, für die Substitution kaum in Betracht.

Die Verbindungen entstehen beim Erwärmen der Eisessiglösungen der Dialursäurederivate mit einem Molekül Brom; dabei verschwindet allmählich die Bromfarbe; es entweicht viel Bromwasserstoff, und die schließlich hellgelb gefärbte Lösung scheidet auf Zusatz von Ligroin weiße Kristalle ab. Die neuen

Verbindungen entstehen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Dialursäure durch ein Bromatom. Sehr wahrscheinlich entsprechen sie der allgemeinen Formel



Daß in den bromierten Säuren das Alkoholhydroxyl noch vorhanden ist, konnte durch Darstellung von Acetylderivaten nachgewiesen werden. Die bromierten Verbindungen bilden weiße Nadeln; sie besitzen stärker sauere Eigenschaften als die Stammformen. Beim Titrieren mit wäßrigen Alkalien zeigen sie das Verhalten dreibasischer Säuren. Auch die mit alkoholischer Silbernitratlösung entstandenen Silbersalze enthalten drei Atome Silber.

Aus der Literatur ist bekannt, daß homologe Acetophenone, welche durch Eintritt von Alkylen in die CH_3-Gruppe des aliphatischen Restes entstanden sind, in einzelnen Fällen ein anderes Verhalten zeigen als Acetophenon selbst und diejenigen Derivate, in denen die Gruppe $COCH_3$ unverändert geblieben ist.

1. Säureamide lassen sich nach Willgerodt aus fettaromatischen Ketonen darstellen durch Erhitzen der letzteren mit gelbem Schwefelammonium auf 220°[4]). Aus Acetophenon bildet sich auf diese Weise Phenylacetamid, aus Äthylphenylketon Phenylpropionsäureamid. Es ist nun festgestellt worden, daß die in der ω-Stellung alkylierten Acetophenone sich zwar nicht prinzipiell, wohl aber graduell anders verhalten als das Acetophenon selbst, insofern, als mit dem Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes der mit der Car-

[4]) Ber. 21, 534.

bonylgruppe verbundenen Alkyle die Ausbeute an Säureamid sinkt, und schließlich Spaltung der Ketone und damit gänzliches Versagen der Reaktion eintritt[5]).

2. Bei der Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehen Methylphenylitakonsäure und Methylenphenylbrenzweinsäure nebeneinander. Unter gleichen Bedingungen liefert Äthylphenylketon die beiden homologen Produkte Ätylphenylitakonsäure und Äthylidenphenylbrenzweinsäure. Jedoch zeigt sich ein überraschender Unterschied beider Ketone in den Mengeverhältnissen der entstandenen Produkte. Während das Acetophenon vorzüglich Methylphenylitakonsäure bildete und nur annähernd den neunten Teil an Brenzweinsäure, wurde aus Äthylphenylketon vorzugsweise Äthylidenphenylbrenzweinsäure und nur etwa der neunte Teil an Itakonsäure erhalten[6]).

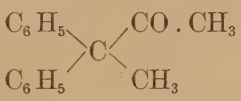
3. Bei der Kondensation fettaromatischer Ketone mit Terephthaldehyd mittels Kalilauge bilden sich ungesättigte Ketone. Acetophenon geht hierbei zu gleichen Teilen in p-Phenyl-1-propenon-1-benzaldehyd und Phenylen-1,4-diphenyl-1-propenon-1 über. Bei der Kondensation des Äthylphenylketons konnte nur das dem letzteren entsprechende Phenylen-1,4-diphenyl-1-methyl-2-propenon-1 erhalten werden[7]).

4. Trialkylacetophenone lassen sich im allgemeinen aus fettaromatischen Ketonen darstellen, indem man nacheinander die drei Wasserstoffatome des aliphatischen Restes unter Vermittlung von Natriumamid durch Alkyl ersetzt. In dem speziellen Fall der Einwirkung von Propyl- und Allyljodid auf

[5]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 80, 192.
[6]) Stobbe, Ann. 321, 87.
[7]) v. Lendenfeld, Monatsh. 27, 969.

die aus Natriumamid und den Ketonen erhaltenen primären Produkte geht jedoch das Acetophenon in hochsiedende Kondensationsprodukte anderen Charakters über, während bei den Homologen des Acetophenons, z. B. dem Äthylphenylketon, die Einführung der Propyl- und Allylreste ohne Schwierigkeit gelingt[8]).

5. Bei dem im folgenden erwähnten Verhalten zeigt sich zwar kein auffallender Unterschied zwischen dem Acetophenon und seinen Homologen selbst, wohl aber in dem der aus diesen in gleicher Weise erhaltenen Produkte. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholischen Lösungen der fett-aromatischen Ketone entstehen in normaler Weise Pinakone. Das Pinakon des Acetophenons bildet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasseraustritt und Umlagerung das entsprechende Pinakolin der Formel



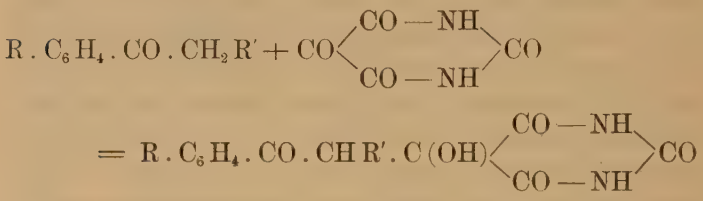
mit Acetylchlorid bildet es ein chlorhaltiges Öl[9]). Das Pinakon des Äthylphenylketons wird von Schwefelsäure nicht angegriffen. Mit Acetylchlorid bildet es den schön kristallisierenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$[10]).

Mit Rücksicht auf diese Angaben erschien es nicht ausgeschlossen, daß sich auch bei der Kondensation des Alloxans mit in ω-Stellung alkylierten Homologen des Acetophenons Unterschiede gegenüber dem Acetophenon selbst und seinen im Benzolkern substituierten Derivaten zeigen würden. Um

[8]) Haller u. Bauer, Compt. rend. 148, 70.
[9]) Thörner, Ber. 13, 643.
[10]) Stern, Monatsh. 26, 1563.

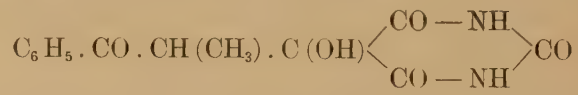
dies festzustellen, habe ich Äthylphenylketon, Propylphenylketon und p-Methyläthylphenylketon mit Alloxan kondensiert.

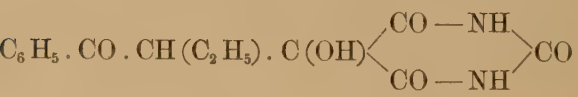
Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Kondensation im allgemeinen unter gleichen Bedingungen und in demselben Sinne verlief wie beim Acetophenon. Ich erhielt gut kristallisierende Verbindungen, deren Entstehung gemäß der allgemeinen Bildungsgleichung



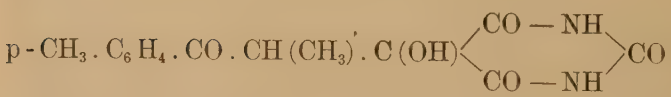
erfolgt.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte entsprechen im einzelnen den Formeln





und



und wurden als α-Methylphenacyldialursäure, α-Äthylphenacyldialursäure und α-Methyl-p-tolacyldialursäure bezeichnet.

In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten sind sie den früher dargestellten Analogen

ähnlich. Sie bilden weiße prismatische Nadeln, welche in Wasser, Benzol und Ligroin schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln meist leicht löslich sind. Als schwach saure Verbindungen werden sie in alkoholischer Lösung von der äquimolekularen Menge Natriumäthylatlösung neutralisiert. Die aus der alkoholischen Lösung durch überschüssiges Natriumäthylat gefällten Natriumsalze enthalten etwas weniger als zwei Atome Natrium; bei Verwendung der äquimolekularen Menge wurden auch Salze mit nur einem Atom Natrium erhalten. Die Silbersalze enthalten stets zwei Atome Silber.

Die Anwesenheit der OH-Gruppen konnte wieder durch Darstellung gut kristallisierender Acetyl- und Benzoylverbindungen festgestellt werden. Brom wirkte ebenfalls in der bei den früher dargestellten Analogen beschriebenen Weise ein. Die erhaltenen Produkte, relativ starke Säuren, bildeten drei Äquivalente Metall enthaltende Silbersalze, lieferten Acetyl- und Benzoylverbindungen und wurden beim Erwärmen mit Wasser leicht zersetzt, wobei unter anderem hochschmelzende halogenfreie Produkte entstanden.

Bei der Einwirkung kohlensaurer Alkalien auf die Dialursäurederivate wurde in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen gefunden, daß die Säuren zunächst von den Carbonatlösungen unverändert aufgenommen werden, aber in der Lösung nach einiger Zeit Zersetzung erleiden. Als erste Umsetzungsprodukte entstanden auch hier Derivate der hypothetischen Tartronursäure

α-Methylphenacyltartronursäure

$$C_6H_5 . CO . CH(CH_3) . \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) . CO . NH . CO . NH_2$$

α-Äthylphenacyltartronursäure

$$C_6H_5 . CO . CH(C_2H_5) \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) . CO . NH . CO . NH_2$$

α-Methyl-p-tolacyltartronursäure

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH(CH_3) \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) . CO . NH . CO . NH_2$$

Die Verbindungen stellen weiße, zu Büscheln vereinigte kleine Nadeln dar; in Wasser sind sie leichter löslich als die zu ihrer Darstellung benützten Dialursäuren, in Aceton und Äther schwerer löslich. Wie die in der α-Stellung nicht substituierten Analogen besitzen sie den Charakter ausgesprochener Säuren. Sie lösen sich in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$ N.-Natriumcarbonat klar auf. Aus diesen Lösungen fällt überschüssiges Bleinitrat Salze, welche ein Atom Blei enthalten. Acetylderivate der Verbindungen konnten ebensowenig erhalten werden wie bei den früher dargestellten Analogen.

Gegen erhöhte Temperatur sind die Verbindungen unbeständig. Als erstes Produkt der durch Wärme bewirkten Zersetzung entstanden unter Kohlensäureabspaltung Abkömmlinge der Isohydantoinsäure,

α-Methylphenacylisohydantoinsäure

$$C_6H_5 . CO . CH(CH_3) . CH\,OH . CO . NH . CO . NH_2$$

α-Äthylphenacylisohydantoinsäure

$$C_6H_5 . CO . CH(C_2H_5) . CH\,OH . CO . NH . CO . NH_2$$

α-Methyl-p-tolacylisohydantoinsäure

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH(CH_3) . CH\,OH . CO . NH . CO . NH_2$$

zu deren Gewinnung man am besten in der früher beschriebenen Weise die entsprechenden Tartronursäurederivate mit Aceton kocht und das beim Abdampfen hinterbleibende Gemisch von Isohydantoinsäure und unzersetzter Tartronursäure erschöpfend mit Sodalösung extrahiert.

Diese Verbindungen besitzen sehr schwach sauren Charakter; zur Neutralisation der alkoholischen Lösung genügt wenig mehr als die Hälfte der für 1 Molekel berechneten Menge Natriumäthylatlösung. Ein Natriumsalz mit etwas über einem Äquivalent Natrium wurde nur von der α-Methylphenacylisohydantoinsäure erhalten.

Die Übereinstimmung der früheren mit der vorliegenden Untersuchung ist sowohl bezüglich der Darstellung wie des Verhaltens der gewonnenen Produkte ziemlich weitgehend. Immerhin wurden einige recht auffallende Unterschiede im Verhalten der in α-Stellung alkylierten Verbindungen von den in dieser Stellung nicht substituierten Analogen aufgefunden. So werden, wie früher erwähnt, Phenacyldialursäure und ihre im Benzolkern substituierten Derivate durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines violetten Farbstoffes zersetzt. Die in α-Stellung alkylierten Phenacyldialursäuren werden unter diesen Verhältnissen zwar ebenfalls zersetzt, die Farbstoffbildung tritt dabei aber fast ganz zurück; statt dessen erfolgt nahezu glatter Zerfall in das zur Darstellung verwandte Keton und Alloxan bzw. dessen Zersetzungsprodukte.

Die Acetylierung der Phenacyldialursäure selbst und ihrer im Benzolkern substituierten Derivate gelang leicht beim Zusatz weniger Tropfen konzentrierter

Schwefelsäure zu der Mischung der Säuren mit der 10—15fachen Menge Essigsäureanhydrid. Versuche, die in α-Stellung alkylierten Derivate der Phenacyldialursäure in gleicher Weise zu acetylieren, verliefen vollkommen resultatlos. Erst durch längeres Erhitzen der Mischung der Säure mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz geschmolzenen Zinkchlorides konnte die Acetylierung erzwungen werden. Die geringe Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppe ist offenbar eine Folge sterischer Hinderung, welche von dem benachbarten Alkyl ausgeübt wird.

Besonders charakteristische Unterschiede zeigten sich im Verhalten der bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf die primären Kondensationsprodukte erhaltenen Abkömmlinge der Tatronursäure. Von diesen zeigen Phenacyltartronursäure und ihre im Benzolkern substituierten Derivate unter allen Verhältnissen, d. h. auch bei Gegenwart von Wasser und verd. Säuren, die ausgesprochene Tendenz, unter Abspaltung von Kohlensäure in Phenacylisohydantoinsäure bzw. deren Derivate, häufig unter gleichzeitiger Farbstoffbildung, überzugehen. Bei den in α-Stellung alkylierten Derivaten der Phenacyltartronursäure fand diese Zersetzung nur beim Erhitzen der trockenen Substanz oder beim Erhitzen einer Lösung in wasserfreien Lösungsmitteln statt, auch hier in ausreichendem Maße erst bei erheblich längerer Einwirkungsdauer. Erhitzt man die Verbindung dagegen in Gegenwart von Wasser oder verdünnter Säure, so spaltet sich nicht Kohlensäure, sondern unter Ringbildung intramolekular Wasser ab, und es bilden sich die α-alkylierten Phenacyldialursäurederivate zurück, aus denen die Tartronursäureabkömmlinge ursprünglich erhalten worden sind. Auch dieses Verhalten ist offenbar auf sterische Einwirkungen der die

α-Methylengruppe substituierenden Alkyle zurückzuführen.

Abgesehen von diesen festgestellten Unterschieden im Verhalten der neu dargestellten α-Derivate der Phenacyldialursäure gegenüber dieser selbst und ihrer im Benzolkern substituierten Abkömmlinge zeigen sich auch Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen α-Derivate untereinander. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften ist zu bemerken, daß die durch den Eintritt der Alkyle in die α-Stellung der Phenacyldialursäure an sich schon etwas gesteigerte Wasserlöslichkeit mit der Größe des substituierenden Alkyls zunimmt, so daß die α-Äthylphenacyldialursäure und ihre Umsetzungsprodukte in Wasser leichter löslich sind als die in α-Stellung methylierten Verbindungen, eine Eigenschaft, welche bei den betreffenden Tartronursäurederivaten besonders auffallend wird. Auf die Löslichkeit in Aceton scheint die Größe des die α-Stellung substituierenden Alkyls keinen Einfluß zu haben. α-Methyl- und α-Äthylphenacyltartronursäure sind in diesem Lösungsmittel leicht lölich; dagegen verringert ein den Benzolkern substituierendes Alkyl die Löslichkeit in Aceton offenbar in hohem Grade, denn α-Methyl-p-tolacyltartronursäure wird von diesem Solvens sehr schwer aufgenommen.

Auch im chemischen Verhalten nimmt die α-Methyl-p-tolacyltartronursäure eine Sonderstellung ein; die Neigung, unter intramolekularer Wasserabspaltung das entsprechende Dialursäurederivat zurückzubilden, ist bei ihr besonders groß, und zwar so stark, daß diese Umwandlung sich schon beim Versuch, das Tartronursäurederivat aus heißem Wasser umzukristallisieren, vollzieht, während die nicht im Benzolkern substituierten Analogen, α-Methyl- und

α-Äthylphenacyltartronursäure, erst bei der Einwirkung heißer Säuren Ringschluß erleiden.

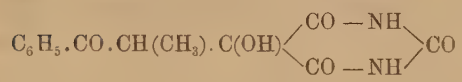
Einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber dem Verhalten der nicht im Benzolkern substituierten Verbindungen zeigt auch die α-Methyl-p-tolacylisohydantoinsäure, welche sich in verdünnten ätzalkalischen Lösungen unter Farbstoffbildung zersetzt, während aus α-Methyl- und α-Äthylphenacylisohydantoinsäure kein Farbstoff entsteht.

Experimenteller Teil.

I.

Kondensation des Alloxans mit Äthylphenylketon.

α-Methylphenacyldialursäure



16 g im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Alloxan wurden in 75 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurde eine Lösung von 13,4 g Äthylphenylketon in 50 ccm absolutem Alkohol zugegeben, das Gemisch in einer Kältemischung abgekühlt und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei Sorge getragen wurde, daß die Temperatur nicht über — 7° stieg. Die Mischung scheidet bei längerem Stehen im lose verschlossenen Gefäß die Hauptmenge der entstandenen Dialursäure in Kristallen ab. Diese werden auf gehärtetem Filter durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Zur Gewinnung des noch in Lösung befindlichen Anteils der Dialursäure wird das Filtrat auf Eis gegossen oder der freiwilligen Verdunstung überlassen. In beiden Fällen scheidet sich der Rest des Kondensationsproduktes in Kristallen

ab. Die Ausbeute betrug 25,5 g Dialursäure, 95 Proz. der theoretischen Menge.

Zur Reinigung wurde das Kondensationsprodukt in Aceton oder Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt oder aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält konzentrisch vereinigte farblose Nadeln. Die Verbindung schmilzt nach vorheriger Färbung bei 191° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit. Sie kristallisiert ohne Wasser.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,1923 g Substanz gaben 15,9 ccm N (16,5°, 770 mm).

0,1350 g Substanz gaben 0,2804 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_5N_2 = 276.$

Ber. C 56,52; H 4,35; N 10,16.
Gef. C 56,65; H 4,57; N 9,86.

Die Säure ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser, Äther und heißem Benzol schwer löslich; von kaltem Benzol, Chloroform und Ligroin wird sie nicht aufgenommen.

Zur Bestimmung der Basizität wurden 0,550 g Substanz in Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ N.-Natriumäthylatlösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Zur Neutralisation wurden 19,9 ccm verbraucht, während unter der Annahme, daß eine einbasische Säure vorliegt, sich 19,95 ccm berechnen.

Verhalten der α-Methylphenacyldialursäure gegen Ätz- und kohlensaure Alkalien.

1. 2 g α-Methylphenacyldialursäure wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und 33proz. Natronlauge bis zur Lösung zugegeben. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur begann nach einer halben Stunde eine an der Ausscheidung von Öltropfen erkennbare Zersetzung. Nun wurde stark angesäuert, wobei das bereits ausgeschiedene Öl wieder verschwand. Bei längerem Stehen schieden sich aus der sauren Lösung Kristalle ab, durch einen violetten Farbstoff verunreinigt. Der Farbstoff ist in heißem Wasser unlöslich, die Kristalle lösten sich darin auf; die aus der filtrierten Lösung abgeschiedene Substanz zeigte den Schmelzpunkt $123^{1}{}_{2}{}^{0}$ der später beschriebenen α-Methylphenacyltartronursäure.

2. 1 g α-Methylphenacyldialursäure wurde in Wasser suspendiert, in stark verdünnter Natronlauge gelöst und hierauf konzentrierte Natronlauge im Überschuß zugegeben. Es schied sich eine ölige Substanz ab. Zur Identifizierung wurde diese in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in Alkohol aufgenommen und mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und der äquivalenten Menge von Natriumacetat versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich Kristalle ab, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten wurden. Durch ihren Schmelzpunkt von 175° wurden sie als Semicarbazon des Äthylphenylketons erkannt. Die ausgeätherte wäßrige Lösung enthielt jedenfalls Alloxansäure, die allerdings nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Starke Natronlauge zersetzt also α-Methyl-

phenacyldialursäure in die zu ihrer Darstellung benutzten Komponenten.

3. 1 g α-Methylphenacyldialursäure wird in 50 ccm Wasser suspendiert und zu dieser Mischung verdünnte Natronlauge bis zur Lösung zugegeben. Durch die Flüssigkeit wurde eine Stunde lang ein lebhafter Strom von Kohlensäure geleitet. Die Lösung blieb äußerlich unverändert. Auch beim Erwärmen auf dem Wasserbad war keine Veränderung zu bemerken. Beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure schieden sich Kristalle ab, welche bei 123½° unter Gasentwicklung schmolzen.

4. 0,446 g α-Methylphenacyldialursäure wurden in einer Stöpselflasche in 50 ccm Wasser suspendiert und mit $^1/_{10}$N.-Sodalösung bis zur Lösung versetzt. Hierzu wurden statt der für eine einbasische Säure berechneten 16,2 ccm 21 ccm verbraucht. Auf sofortigen Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet diese Lösung unveränderte α-Methylphenacyldialursäure aus.

Bei mehrstündigem Stehen in sodaalkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur tritt teilweise Zersetzung ein, wobei jedoch die Bindung zwischen der Keton- und Alloxangruppe erhalten bleibt. Es entsteht die später beschriebene α-Methylphenacyltartronursäure.

5. 0,5 g α-Methylphenacyldialursäure wurden in Wasser suspendiert und wie vorher in verdünntem Natriumcarbonat gelöst. Beim Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbad findet sehr bald Ölabscheidung statt. Ammoniakentwicklung und Farbstoffbildung wie beim Erwärmen einer sodaalkalischen Lösung der Phenacyldialursäure wurden nicht beob-

achtet. Das Öl erwies sich als Äthylphenylketon, welches, wie oben beschrieben, zur Identifizierung in sein Semicarbazon verwandelt wurde.

6. 1 g α-Methylphenacyldialursäure wurde in verdünntem Natriumcarbonat gelöst und eine Viertelstunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Es trat wie oben Zersetzung unter Ölabscheidung ein. Die Mischung wurde nun abgekühlt und mit Salzsäure stark angesäuert. Das abgeschiedene Öl löste sich fast vollständig wieder auf. Beim starken Konzentrieren der Lösung schieden sich neben Würfeln von Kochsalz Nadeln ab, welche, mittels Alkohols isoliert und aus heißem Wasser umkristallisiert, durch ihren Schmelzpunkt als α-Methylphenacyldialursäure erkannt werden konnten. Ihre Menge war allerdings sehr gering. Ein hierdurch veranlaßter Versuch, Dialursäure durch einfaches Schütteln von Alloxan und Äthylphenylketon bei Gegenwart von wäßriger Salzsäure zu erhalten, verlief resultatlos.

Salze der α-Methylphenacyldialursäure.

1. Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die alkoholische Lösung der Säure mit der zwei Molekeln entsprechenden Menge alkoholischer Natriumäthylatlösung versetzt. Es entstand sofort ein weißer flockiger Niederschlag. Dieser wurde auf gehärtetem Filter abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Die Analyse des Salzes wurde gravimetrisch und titrimetrisch ausgeführt.

0,240 g Substanz gaben beim Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 0,095 g Na_2SO_4, entsprechend 12,65 Proz. Na.

0,1722 g wurden im Platintiegel verascht und das gebildete Natriumcarbonat mit $^1/_{10}$ N.-HCl unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert. Es wurden 9,5 ccm verbraucht, entsprechend 12,7 Proz. Na.

$C_{13}H_{10}O_5N_2Na_2 = 320.$

Ber. Na 14,37.
Gef. Na 12,65 und 12,70.

2. 1 g α-Methylphenacyldialursäure wurde in Alkohol gelöst und nur die für ein Äquivalent berechnete Menge Natriumäthylatlösung zugegeben. Die Abscheidung beginnt bei Zusatz der ersten Tropfen. Das Salz wurde scharf abgesaugt, getrocknet und analysiert.

0,6152 g Substanz gaben 0,1478 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{11}O_5N_2Na = 298.$

Ber. Na 7,72.
Gef. Na 7,79.

Zum Nachweis, daß die erhaltenen Salze tatsächlich Derivate der α-Methylphenacyldialursäure sind, die Säure also durch alkoholische Natriumäthylatlösung nicht zersetzt wird, wurde das zweisäurige Salz in Alkohol suspendiert und durch einen Überschuß von alkoholischer Salzsäure zersetzt. Vom ausgefallenen Kochsalz wurde abfiltriert. Aus der eingedampften Lösung wurden Kristalle vom Schmelzpunkt der unveränderten α-Methylphenacyldialursäure erhalten.

3. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde 1 g in Alkohol gelöst, drei Äquivalente Silbernitrat in alkoholischer Lösung und zur Neutralisation der freiwerdenden Salpetersäure drei Äquivalente $^1/_{10}$ n. alkoholisches Ammoniak zugegeben. Es fiel ein dichter

amorpher Niederschlag aus, welcher nach dem Absetzen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde.

Zur Analyse wurde das Salz durch Glühen in metallisches Silber übergeführt.

0,3496 g Silbersalz gaben 0,1542 g Ag.

$C_{13}H_{10}O_5N_2Ag_2 = 490.$

Ber. Ag 44,08.
Gef. Ag 44,70.

Acetyl-α-methylphenacyldialursäure.

1 g der vorstehend beschriebenen Säure wurde im Reagensglas bei gewöhnlicher Temperatur mit 12—15 ccm Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die entstandene Lösung wurde nach einigen Minuten auf Eis gegossen. Das zunächst abgeschiedene Öl erstarrt beim andauernden Rühren zu einer weißen Masse. Zur Reinigung wurde diese in Aceton gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt. Man erhielt Nadeln vom Schmelzpunkt 191°; eine Mischprobe mit der α-Methylphenacyldialursäure zeigte denselben Schmelzpunkt, und die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1180 g Substanz gaben 10,4 ccm N (18°; 765 mm).

Gef. N 10,4.

Für Acetyl-α-methylphenacyldialursäure berechnet 8,8 Proz.; für α-Methylphenacyldialursäure berechnet 10,16 Proz. N.

Auch beim Erwärmen der Mischung von α-Methylphenacyldialursäure und einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbad wurden keine anderen Resultate gewonnen.

0,1732 g der so erhaltenen Substanz gaben 14,9 ccm N (22°; 766 mm).

Gef. N 10,05.

Die gesuchte Verbindung wurde schließlich bei Anwendung von $ZnCl_2$ als wasserentziehendes Agens erhalten. 2 g α-Methylphenacyldialursäure wurden in einem mit eingeschliffenen Luftkühlrohr versehenen Kölbchen mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und einem linsengroßen Stückchen frisch geschmolzenen Chlorzinks eine halbe Stunde bis zum Sieden erhitzt und die Lösung nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Das abgeschiedene hellbraune Öl erstarrte beim Reiben zu einem weißen Pulver, das abfiltriert und aus Alkohol und Wasser umkristallisiert wurde. Man erhielt säulenförmige Blättchen mit hemiedrischen Flächen vom Schmelzpunkt 195½°.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

0,1680 g Substanz gaben 12,5 ccm N (20°; 778 mm).

0,1874 g Substanz gaben 0,3894 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_6N_2 = 318.$

Ber. C 56,60; H 4,40; N 8,805.
Gef. C 56,67; H 4,536; N 8,83.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser ziemlich leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwer löslich, in kaltem Wasser und Ligroin praktisch unlöslich.

Zur Lösung in Natriumcarbonat sind etwa $2^1/_2$ Äquivalente von $^1/_{10}$ N.-Konzentration erforderlich. Nach 24 stündigem Stehen in dieser Lösung schieden sich beim Ansäuern sofort Kristalle ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei $195^1/_2{}^0$ schmolzen. Die Mischprobe mit Acetyl-α-methylphenacyldialursäure zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Verbindung ist daher in Sodalösung beständiger als die nicht acetylierte α-Methylphenacyldialursäure. Im Gegensatz zu dem später beschriebenen Verhalten der α-Methylphenacyldialursäure wurde die beschriebene Acetylverbindung beim Einwirken von Brom in Essiglösung nicht angegriffen.

Benzoyl-α-methylphenacyldialursäure.

$$C_6H_5 . CO . CH(CH_3) . C(OCO\,C_6H_5)\begin{matrix} \diagup CO - NH \diagdown \\ \diagdown CO - NH \diagup \end{matrix} CO$$

1 g trockene α-Methylphenacyldialursäure wurde mit 6 g frisch destilliertem Benzoesäureanhydrid innig verrieben und das Gemisch in einem Reagensrohr auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Masse zusammengesintert war; dann fügte man 4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzte die Mischung unter Umrühren mit einem Glasstab auf dem Wasserbad, bis sie klar geschmolzen war und sich deutlich gelb gefärbt hatte. Zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids wurde Chloroform hinzugegeben, in welchem die Benzoylverbindung unlöslich ist. Der ungelöste Rückstand wurde zur Reinigung in Alkohol aufgenommen und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Man erhält weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 268°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1784 g Substanz gaben 0,4140 g CO_2 und 0,0679 g H_2O.

0,2102 g Substanz gaben 13,1 ccm N (21°, 771 mm).

$C_{20}H_{18}O_6N_2 = 380.$

Ber. C 63,16; H 4,26; N 7,37.
Gef. C 63,29; H 4,21; N 7,40.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton löslich, in Äther und Benzol schwer, in Chloroform, Ligroin und Wasser praktisch nicht löslich.

α-Methylphenacyltartronursäure.

$$C_6H_5 . CO . CH(CH_3) . \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) . CO . NH . CO . NH_2$$

2,76 g α-Methylphenacyldialursäure ($^1/_{100}$ Mol.) werden entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von Phenacyltartronursäure[1]) in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung versetzt. Es tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Lösung ein. Nach 3stündigem Stehen wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Beim 2—4tägigen Stehen scheidet die Flüssigkeit eine größere Menge griesartiger Kristalle ab. Zur Entfernung unveränderter Dialursäure wird die Substanz getrocknet, fein gepulvert und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser nur noch geringe Mengen aufnimmt, welche den gleichen Schmelzpunkt zeigen

[1]) Ber. 41, 1658.

wie die nicht gelösten Anteile. Der aus der salzsauren Lösung nicht direkt auskristallisierende Anteil der Methylphenacyltartronursäure konnte nicht isoliert werden, da er beim Eindampfen der Flüssigkeit selbst im Vakuum in Methylphenacyldialursäure zurückverwandelt wird. Diese wird aus dem Abdampfrückstand beim Extrahieren mit Alkohol isoliert und am eigenen Schmelzpunkt sowie an dem einer Mischprobe mit Methylphenacyldialursäure erkannt.

Die Ausbeute an Tartronursäure war ungünstig, konnte aber durch Anwendung konzentrierterer Sodalösung und längere Einwirkung verbessert werden. 5,5 g fein gepulverte Methylphenacyldialursäure wurden in dem Doppelten der äquivalenten Menge $^1/_3$ N.-Natriumcarbonatlösung gelöst. Nach 5stündigem Stehen in alkalischer Lösung wurde mit starker Salzsäure angesäuert und die abgeschiedenen Kristalle in der vorher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es wurden so 4,4 g reiner Methylphenacyltartronursäure erhalten.

Die Säure konnte aus verdünntem Aceton und aus siedendem Wasser umkristallisiert werden. Aus ersterem wurde sie in sehr kleinen zu größeren Gebilden vereinigten Nädelchen erhalten. Sie sintert bei $123^1/_2{}^0$, erstarrt wieder bei höherer Temperatur und schmilzt vollständig bei 146°. Zur Analyse wird die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1728 g Substanz gaben 0,3356 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.

0,2450 g Substanz gaben 19,9 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{13}H_{14}O_6N_2 = 294.$

Ber. C 53,06; H 4,76; N 9,52.
Gef. C 52,97; H 4,66; N 9,52.

α-Methylphenacyltartronursäure ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser weniger, in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther unlöslich.

Zur Bestimmung der Basizität wurden 0.5032 g α-Methylphenacyltartronursäure in Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ N.-Natriumäthylatlösung titriert. Verbraucht wurden 17.4 ccm, während für eine einbasische Säure sich 17.11 ccm berechnen. Wie die Phenacyltartronursäure löst sich auch diese Verbindung in der äquivalenten Menge wäßriger $^1/_{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung klar auf.

Die bereits erwähnte Neigung zur Umwandlung in Methylphenacyldialursäure beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wurde durch folgenden Versuch bewiesen:

0.5 g Tartronursäure wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst, einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich α-Methylphenacyldialursäure vom Schmelzpunkt 191° aus.

α-methylphenacyltartronursaures Blei.

0.5 g α-Methylphenacyltartronursäure werden in der äquimolekularen Menge $^1/_{10}$ N.-Sodalösung unter Schütteln gelöst und die Flüssigkeit mit 0.5 g in Wasser gelöstem Bleinitrat versetzt. Es entsteht sofort ein weißer flockiger Niederschlag, der trotz mehrtägigem Stehen amorph bleibt. Das Salz wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, zur Analyse bei 110° getrocknet, im Porzellantiegel mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und gewogen.

0,4166 g Substanz gaben 0,1592 g $PbSO_4$

$(C_{13}H_{13}O_6N_2)_2Pb = 793.$

Ber. Pb 26,1.

Gef. Pb 26,49.

Bei den Versuchen, die α-Methylphenacyltartronursäure in der später beschriebenen Weise zu bromieren, wirkte die freiwerdende Bromwasserstoffsäure in gleicher Weise wasserentziehend und ringbildend. An Stelle der erwarteten Brom-α-methylphenacyltartronursäure wurde deshalb Brom-α-methylphenacyldialursäure erhalten.

α-Methylphenacylisohydantoinsäure.

$C_6H_5 . CO . CH . (CH_3) . CHOH . CO . NH . CO . NH_2$

3 g α-Methylphenacyltartronursäure werden in 100 ccm Aceton gelöst und zwei Tage lang unter Rückfluß gekocht. Beim Verdunsten des Acetons hinterbleibt eine kristallinische aus einem Gemenge des Ausgangsmaterials und der erwarteten Verbindung bestehende Masse. Die Trennung dieser Bestandteile gelingt durch Ausschütteln mit $^1/_{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung, in welcher α-Methylphenacylisohydantoinsäure unlöslich ist. Zur Reinigung wurde die Verbindung in Aceton gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt. So bildeten sich säulenförmige Prismen, welche den Schmelzpunkt 146° zeigten.

Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,1780 g Substanz gaben 0,3764 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

0,1598 g Substanz gaben 14,5 ccm N (20°, 770 mm .

$C_{12}H_{14}O_4N_2 = 250.$

Ber. C 57,60; H 5,60; N 11,20.
Gef. C 57,67; H 5,71; N 11,21.

Die Verbindung ist in kaltem Aceton ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Benzol schwerer löslich; in der Wärme wird sie von allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Chloroform, aufgenommen.

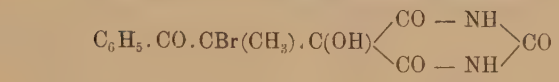
Zur Bestimmung der Basizität wurden 0,2780 g α-Methylphenacylisohydantoinsäure in Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ N.-Natriumäthylatlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Zur Neutralisation wurden 8,8 ccm verbraucht. Unter der Annahme, daß die Säure einbasisch ist, berechnen sich 11,1 ccm. Der Umschlag ist unscharf.

Darstellung des Natriumsalzes der α-Methylphenacylisohydantoinsäure.

Die konzentrierte alkoholische Lösung der Säure wird mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylatlösung versetzt. Das abgeschiedene Salz, das in viel Alkohol löslich ist, wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

0,2652 g gaben 0,0864 g Na_2SO_4, entsprechend 10,54 Proz. Natrium. Für eine Verbindung der Formel $C_{12}H_{13}O_4N_2Na$ berechnet sich 8,46 Proz. Natrium, für ein Salz mit 2 Atomen Natrium $C_{12}H_{12}O_4N_2Na_2$ 15,6 Proz. Natrium.

α-Methyl-α-bromphenacyldialursäure.



5,2 g α-Methylphenacyldialursäure wurden in einem weiten reagensglasartigem Gefäß in 30 ccm Eisessig gelöst, und mit etwas mehr als 2 Äquivalenten Brom (1,2 ccm) versetzt. Durch das Gefäß wurde ein lebhafter trockener Kohlensäurestrom geleitet, zunächst so, daß das Zuleitungsrohr oberhalb der Flüssigkeit mündete. Die Lösung wird nun mittels eines Paraffinbades allmählich auf eine Temperatur von 100° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die zunächst rotbraune Farbe der Flüssigkeit in ein helles Weingelb umgeschlagen ist. Man läßt nun erkalten, senkt das Rohr, durch welches die Kohlensäure eingeleitet wird, tief in die Flüssigkeit und setzt das Durchleiten des Gases fort, bis der entstandene Bromwasserstoff möglichst entfernt ist. Hierauf versetzt man die Lösung rasch mit Ligroin. Es scheidet sich ein hellrotes Öl ab, welches entweder bei längerem Stehen der Mischung direkt oder nach Abtrennung der Ligroinschicht im Exsikkator über Natronkalk erstarrt. Die Substanz kann aus Essigäther-Benzol, Aceton-Benzol oder Aceton-Wasser umkristallisiert werden. Sie bildet blendend weiße Nadeln, welche bei 121° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1508 g Substanz gaben 0,0798 g Ag Br.

0,2284 g Substanz gaben 0,3684 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.

0,3236 g Substanz gaben 21,8 ccm N (22°; 765 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_2 = 355$.

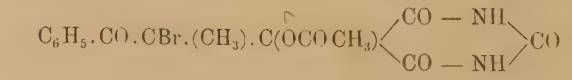
Ber. C 43,94; H 3,098; N 7,89; Br 22,53.
Gef. C 43,99; H 3, 21; N 7,84; Br 22,52.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und heißem Wasser löslich, in Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich.

Ein in der üblichen Weise hergestelltes Silbersalz wurde in Form eines flockigen Niederschlages erhalten. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge in 100 ccm Wasser suspendiert, mit einer wäßrigen Lösung von überschüssigem, reinem Bromkalium versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich das Bromsilber abgesetzt hat. Der Niederschlag wird zunächst mit Wasser, dann wiederholt mit Alkohol ausgewaschen, zwecks Trennung von ungelöster organischer Substanz. Da beim Erwärmen der bromierten Phenacyldialursäurederivate mit Wasser auch geringe Mengen sehr schwer löslicher Produkte gebildet werden, und mit dieser Möglichkeit auch im vorliegenden Fall gerechnet werden mußte, so wurde der Filtrationsrückstand mit erwärmtem Ammoniak dirigiert, die Lösung filtriert und das gelöste Bromsilber aus dem Filtrat durch Salpetersäure gefällt.

0,8066 g Silbersalz gaben 0,6692 g AgBr, entsprechend 47,66 Proz. Ag. Für eine dreibasische Säure berechnen sich 47,93 Proz. Ag.

Acetylderivat der α-Methyl-α-bromphenacyldialursäure.



Die bromhaltige Verbindung ist reaktionsfähiger als die α-Methylphenacyldialursäure. Die Acetylierung vollzieht sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid

und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde auf Eis gegossen. Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Reiben und wurde aus Aceton-Wasser in weißen, glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 192½° schmolzen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

Analyse:

0,1572 g Substanz gaben 0,0740 g AgBr.
0,1766 g Substanz gaben 10,5 ccm N (19°; 769 mm).

$C_{15}H_{13}O_6N_2Br = 397.$

Ber. Br 20,15; N 7,05.
Gef. Br 20,03; N 6,90.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und heißem Chloroform leicht, in heißem Benzol schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Benzoylverbindung der α-Methyl-α-bromphenacyldialursäure.

$$C_6H_5.CO.CBr(CH_3).C(OCOC_6H_5)\begin{matrix}CO-NH\\ \\ CO-NH\end{matrix}>CO$$

1 g der α-Methylbromphenacyldialursäure wird mit 4 g Benzoesäureanhydrid und 4 Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Masse sich gelb gefärbt hat. Der in Chloroform unlösliche Rückstand wird aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und bildet Nadeln, welche bei 197° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1676 g Substanz gaben 8,7 ccm N (20°, 766 mm).
0,2024 g Substanz gaben 0,0832 g AgBr.

$C_{20}H_{15}O_6N_2Br = 459.$

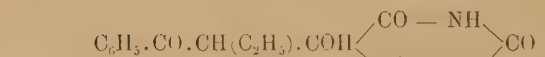
Ber. Br 17,43; N 6,10.
Gef. Br 17,5; N 6,2.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in heißem Benzol und heißem Chloroform etwas löslich; von den anderen Lösungsmitteln wird sie nicht aufgenommen.

II.

Kondensation des Alloxans mit Propylphenylketon.

α-Äthylphenacyldialursäure.



Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Propylphenylketon wurde nach Friedel-Kraffts aus Butyrylchlorid und Benzol[1]) und nach Blaise[2]) aus Benzonitril und Propyljodid gewonnen.

Das Butyrylchlorid war nach Linnemann[3]) aus n-Buttersäure und PCl_5 und nach Meyer[4]) aus n-Buttersäure und Thionylchlorid dargestellt. In beiden Fällen erhielt ich aus 20 g Buttersäure 22 g Buttersäurechlorid.

Zur Darstellung des Ketons wurden 35,5 g Butyrylchlorid in 500 g Benzol gelöst und die Lösung mit 67 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und zunächst einige Stunden sich selbst überlassen. Sobald die Salzsäureentwicklung nachläßt, wird auf dem

[1]) Sorge, Ber. 35, 1073.
[2]) Blaise, Compt. rend. 133, 1217.
[3]) Linnemann, Ann. 161, 178.
[4]) Meyer, Monatshefte 22, 415.

Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Durch Einwerfen von Eisstückchen und Zusatz wäßriger Salzsäure wird die Mischung zersetzt und die benzolhaltige Schicht im Scheidetrichter von der wäßrigen Lösung abgehoben, das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Das bei 218—222° unzersetzt siedende Keton wird in einer Ausbeute von 33 g erhalten, entsprechend 66 Proz. der theoretisch möglichen Menge.

Zur Darstellung nach Blaise gibt man nach und nach 41 g Benzonitril in 50 ccm Äther gelöst in die ätherische Lösung von 1½ Äquivalenten Propylmagnesiumjodid, welches durch Auflösen von 7,2 g Magnesium in 100 g Propyljodid bei Gegenwart von 100 ccm wasserfreiem Äther erhalten war. Die Mischung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf durch Wasser und Salzsäure zersetzt. Die Lösung wurde, da die Ketonbildung sich nur allmählich vollzieht, nach 1—2 tägigem Stehen ausgeäthert und der Rückstand des Ätherextraktes fraktioniert. Die bei 218—222° siedende Fraktion betrug 45 g; sie erstarrte im Kältegemisch zu großen farblosen Blättern, welche bei +4,75° zu einem farblosen Öl von schwachem Geruch schmolzen; das Keton färbt sich beim Stehen an der Luft gelblich. Es bildet keine Bisulfitverbindung, auch nicht beim Kochen mit Bisulfitlösung nach Tiemann[1]).

Darstellung der α-Äthylphenacyldialursäure.

16 g Alloxan werden in 75 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in der Wärme

[1]) Tieman, Ber. 31, 842.

gelöst. Hierzu gibt man 14,8 g Propylphenylketon in alkoholischer Lösung und sättigt die Mischung mit Salzsäuregas bei niederer, unterhalb 0° liegender Temperatur. Selbst nach mehrtägigem Stehen erfolgte keine Kristallabscheidung. Auch beim Versuch, die Kondensation in wäßrig-alkoholischer Lösung auszuführen[1]), wurde direkte Kristallabscheidung nicht erzielt. Beim Aufgießen der Flüssigkeit auf Eis schied sich ein schweres Öl ab, aus dem durch Vermischen mit Benzol Kristalle erhalten wurden. Aus der wäßrigen alkoholischen Mutterlauge wurde eine weitere Menge erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt war gut, das Umkristallisieren infolge der großen Löslichkeit der Säure aber mit Verlusten verknüpft. Die Reinigung geschah vorzugsweise durch Umlösen aus wenig siedendem Wasser; auch verdünntes Aceton und Benzol sind verwendbar.

Die Säure wird in weißen prismatischen Nadeln erhalten, welche bei 95° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz im Vakuum getrocknet, ohne hierbei einen Gewichtsverlust zu erleiden.

0,1758 g Substanz gaben 0,3530 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

0,1452 g Substanz gaben 11,4 ccm N (21°, 771 mm).

$C_{11}H_{11}O_5N_2 . H_2O = 308.$

Ber. C 54,54; H 5,19; N 9,09.
Gef. C 54,61; H 5,24; N 9,09.

α-Äthylphenacyldialursäure ist in Ligroin und kaltem Benzol unlöslich, in Äther, Chloroform kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser spielend leicht löslich.

[1]) Schneider, Inaug.-Diss., Berlin 1909.

Zur Basizitätsbesimmung wurden 0,560 g α-Äthylphenacyldialursäure in Alkohol gelöst und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $^1/_{10}$N.-Natriumäthylatlösung titriert. Verbraucht wurden 19,1 ccm, während unter der Annahme, daß eine einbasische Säure vorliegt, sich 19,2 ccm berechnen.

In einer Stöpselflasche werden 0,526 g der Säure in 50 ccm Wasser suspendiert. Man läßt $^1/_{10}$N.-Sodalösung zufließen bis zu Lösung. Die Säure löste sich in der einem Äquivalent annähernd entsprechenden Menge von 17 ccm auf. Doch dürfte diese Wirkung nicht lediglich auf dem Einflusse des Natriumcarbonats, sondern auch auf der verhältnismäßig großen Löslichkeit der Säure in Wasser beruhen.

1 g Substanz wurde in etwas mehr als der äquivalenten Menge Sodalösung in 40 ccm gelöst und die klare Lösung auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt. Es trat keine Trübung ein, auch kein Geruch nach Propylphenylketon. Beim Zusatz von konzentrierter Sodalösung, etwa halbnormaler, schied sich sofort ein Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand dieser Lösung wurde in alkoholischer Lösung mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich nach einiger Zeit in feinen weißen Nadeln aus, welche, aus Alkohol umkristallisiert, sternförmig verwachsene Prismen vom Schmelzpunkt 183° zeigten, den Sorge als Schmelzpunkt des Semicarbazons des Propylphenylketons gefunden hat[1]).

[1]) Ber. 35, 1014.

Salze der α-Äthylphenacyldialursäure.

1. Zur Darstellung des Natriumsalzes wurden 0.5 g α-Äthylphenacyldialursäure in Alkohol gelöst und mit der doppelt äquivalenten Menge $^1/_{10}$N.-Natriumäthylatlösung versetzt. Das sofort abgeschiedene Natriumsalz wird auf gehärtetem Filter abgesaugt, mit Alkohol nnd Äther gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

0.2762 g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,106 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{12}O_5N_2Na_2 = 334.$

Ber. Na 13,8.
Gef. Na 12,3.

2. Bei der Darstellung des Natriumsalzes unter Zusatz von nur einem Äquivalent Natriumäthylatlösung fiel ein Salz aus, welches bei der Analyse folgendes Resultat lieferte:

0.4165 g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,0936 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{13}O_5N_2Na = 312.$

Ber. Na 7,4.
Gef. Na 14,3.

3. Das aus 1 g α-Äthylphenacyldialursäure und dem Dreifachen der äquivalenten Menge Silbernitrat und Ammoniak in alkoholischer Lösung, wie früher beschrieben, hergestellte Silbersalz bildete ein weißes amorphes Pulver. Bei der Analyse gaben 0,7130 g Substanz 0,3032 g Silber.

$C_{14}H_{14}O_5N_2Ag_2 = 504.$

Ber. Ag 42,86.
Gef. Ag 42,52.

Acetyl-α-äthylphenacyldialursäure.

Diese Verbindung wird in derselben Weise wie die Acetyl-α-methylphenacyldialursäure dargestellt mit Hilfe von wasserfreiem Chlorzink. Man erhält aus verdünntem Alkohol weiße Blättchen, welche bei 173° unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Analyse wurde die lufttrockne Substanz bei 110° getrocknet, wobei sie keine Gewichtsverluste erleidet.

Analyse:

0,1536 g Substanz gaben 0,3249 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

0,2206 g Substanz gaben 16,3 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_2 = 332.$

Ber. C 57,83; H 4,83; N 8,43.
Gef. C 57,70; H 4,80; N 8,49.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform; sie ist unlöslich in Ligroin.

Benzoyl-α-äthylphenacyldialursäure.

Diese Verbindung wird in gleicher Weise wie die Benzoyl-α-methylphenacyldialursäure dargestellt. Die Ausbeute war unbefriedigend. Aus Alkohol und Wasser kristallisiert sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 233° aus.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1568 g Substanz gaben 0,3662 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

0,2028 g Substanz gaben 12,7 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{21}H_{18}O_6N_2 = 394.$

Ber. C 63,96; H 4,57; N 7,11.

Gef. C 63,70; H 4,70; N 7,22.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer löslich in warmem Chloroform und Benzol; sie wird von Wasser, Ligroin, kaltem Benzol und Chloroform nicht aufgenommen.

α-Äthylphenacyltartronursäure.

$$C_6H_5 . CO . CH(C_2H_5) . \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(OH) . CO . NH . CO . NH_2$$

3 g *α*-Äthylphenacyldialursäure werden in 40 ccm halbnormaler Sodalösung gelöst. Die Lösung bleibt 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Ansäuern schieden sich Kristalle aus, welche nach mehrmaligem Ausschütteln mit Äther und Umkristallisieren aus Aceton-Wasser in sternförmig geordneten Nädelchen erhalten wurden. Diese sinterten bei 137° unter Gasentwicklung und schmolzen bei 156° vollständig. Zuweilen schied sich die Verbindung aus ihren Lösungen gelatinös ab.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1710 g Substanz gaben 0,3422 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.

0,1853 g Substanz gaben 14,2 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{14}H_{16}O_6N_2 = 308.$

Ber. C 54,54; H 5,19; N 9,02.
Gef. C 54,58; H 5,35; N 8,94.

Die α-Äthylphenacyltartronursäure ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser, heißem Benzol und Chloroform wenig löslich, in Äther fast unlöslich.

0,3020 g, in Alkohol gelöst, wurden mit $^1/_{10}$ N.-Natriumäthylatlösung titriert. Verbraucht wurden statt der für ein Äquivalent berechneten Menge Alkali von 9,80 ccm 9,87 ccm. In der äquivalenten Menge $^1/_{10}$N.-Sodalösung löste sich die Säure auf.

Das Bleisalz der α-Äthylphenacyltartronursäure wurde in weißen amorphen Flocken erhalten.

0,4180 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0,1548 g $PbSO_4$.

$(C_{14}H_{15}O_6N_2)_2Pb = 821.$

Ber. Pb 25,21.
Gef. Pb 25,29.

α-Äthylphenacylisohydantoinsäure.

$C_6H_5 . CO . CH(C_2H_5)CHOH . CO . NH . CO . NH_2$

1 g reine α-Äthylphenacyltartronursäure wird auf dem Wasserbad 16 Stunden mit 50 ccm Aceton gekocht. Die beim Verdunsten des Acetons zurückbleibende Masse wurde mit Natriumcarbonat ausgeschüttelt. Der ungelöst bleibende Teil bildete, aus Aceton kristallisiert, weiße Nadeln, welche bei 148° schmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1862 g Substanz gaben 0,4038 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.

0,1776 g Substanz gaben 15,8 ccm N (18°, 776 mm).

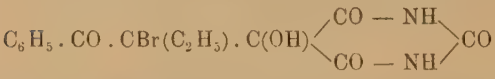
$C_{13}H_{16}O_4N_2 = 264.$

Ber. C 59,09; H 6,06: N 10,61.
Gef. C 59,14; H 6,10; N 10,49.

Die α-Äthylphenacylisohydantoinsäure ist unlöslich in Ligroin, in kaltem Wasser und Benzol schwer, in allen anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Bestimmung der Basizität wurden 0,2916 g in Alkohol gelöst und mit Natriumäthylatlösung neutralisiert. Verbraucht wurden 8,5 ccm an Stelle der für 1 Äquivalent berechneten 11,1 ccm. Ein Natriumsalz konnte nicht erhalten werden.

α-Äthyl-α-bromphenacyldialursäure



Die Bromverbindung der α-Äthylphenacyldialursäure wird wie die der α-Methylphenacyldialursäure im Kohlensäurestrom hergestellt. Das auf Zufügen von Ligroin abgeschiedene Öl erstarrt im Exsikkator; die Kristalle können durch Umlösen aus Essigäther-Benzol sowie aus Alkohol-Wasser gereinigt werden. Die erhaltenen weißen Nadeln schmolzen bei 107°.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,2186 g Substanz gaben 0,1109 g Ag Br.

0,1952 g Substanz gaben 12,8 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N_2Br = 369.$

Ber. N 7,59; Br 21,68.
Gef. N 7,59; Br 21,59.

α-Äthyl-α-bromphenacyldialursäure ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser; in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist sie löslich.

Das Silbersalz wurde in der schon oben beschriebenen Weise hergestellt und analysiert.

0,6536 g Silbersalz gaben 0,5312 g AgBr, entsprechend 46,69 Proz. Ag. Für eine 3-basische Säure berechnen sich 46,95 Proz. Ag.

III.

Kondensation des Alloxans mit Äthyl-p-tolylketon.

Darstellung des Äthyl-p-tolylketons.

Zur Lösung von 15,4 g Magnesium in 100 g Äthyljodid und 100 ccm wasserfreiem Äther werden 35 g p-Tolunitril in 50 ccm Äther unter Umschütteln zugetropft[1]), 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die Masse dann durch Eiswasser und Salzsäure zersetzt, das Keton nach zwei Tagen in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Verjagen des Lösungsmittels fraktioniert. Es siedete unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 238°. In einer Kältemischung erstarrte es zu großen weißen Blättern, welche bei + 15° schmolzen. Das fast farblose Öl ist mit Wasserdampf flüchtig. Es liefert keine Bisulfitverbindung und färbt sich auch an der Luft nicht dunkel.

[1]) Vgl. Blaise, Compt. rend. 133, 1217.

Semicarbazon des Äthyl-p-tolylketons.

$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C(C_2H_5) : N . NH . CO . NH_2$

Die alkoholische Lösung des Ketons wurde mit äquimolekularen Mengen einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Es scheiden sich schon in der Kälte weiße Nädelchen des Semicarbazons aus. Der Rest wurde durch Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Substanz verwachsene Prismen, welche bei 194° schmelzen.

Analyse:

0,1572 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 27,75 ccm N (17,5°; 765 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O = 205.$

Ber. N 20,49.

Gef. N 20.41.

α-Methyl-p-tolacyldialursäure.

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH(CH_3) . C(OH)\begin{cases} CO-NH \\ \\ CO-NH \end{cases} CO$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah analog der α-Methylphenacyldialursäure. Nach 24 Stunden war reichliche Kristallisation erfolgt. Aus verdünntem Aceton oder Alkohol, auch aus heißem Wasser kristallisierte die Säure in schönen Nadeln, welche bei 227° schmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet; sie enthielt kein Kristallwasser.

0,1744 g Substanz gaben 0,3720 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

0,1874 g Substanz gaben 15,8 ccm N (19°. 766 mm).

$C_{14}H_{14}O_5N_2 = 290.$

Ber. C 57,93; H 4,82; N 9,65.
Gef. C 58,17; H 4,61; N 9,81.

Die Säure ist schwerer löslich als die vorher beschriebenen Homologen. Sie wurde von Alkohol, Aceton, Eisessig, heißem Benzol und heißem Wasser aufgenommen; in Äther, kaltem Benzol und Chloroform ist sie schwer, in kaltem Wasser fast unlöslich.

Zur Basizitätsbestimmung wurden 0,452 g in Alkohol aufgenommen und mit $^1/_{10}$ N.-Natriumäthylatlösung titriert. Statt der für eine einbasische Säure berechneten 15,5 ccm wurden 16,17 ccm verbraucht. Von $^1/_{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung verbrauchten 0,510 g der Säure 21,7 ccm an Stelle der für ein Äquivalent berechneten 17,6 ccm.

1 g Substanz, in 150 ccm Wasser suspendiert, werden in 10 ccm 2proz. Natronlauge gelöst. Hierauf wird konzentriertere Natronlauge bis zur Abscheidung eines Öles zugegeben. Dieses wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand in das Semicarbazon verwandelt, welches den Schmelzpunkt 194° zeigte.

1 g Substanz wird in Natriumcarbonat gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat schon nach wenigen Minuten Spaltung ein in ein Öl, welches ausgeäthert und durch sein Semicarbazon als Methyläthylphenylketon erkannt wurde.

Salze der α-Methyltolacyldialursäure.

1. Das Natriumsalz der α-Methyltolacyldialursäure wurde, wie vorher beschrieben, erhalten.

0,4894 g gaben 0,1906 g Na_2SO_4, entsprechend 12,6 Proz. Natrium, während sich für ein Salz der

Formel $C_{14}H_{12}O_5N_2Na_2$ 13,19 Proz. berechnen. Ein Salz mit nur einem Äquivalent Natrium konnte nicht erhalten werden.

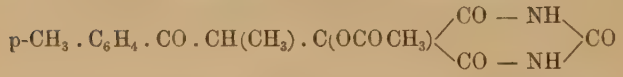
2. Das Silbersalz der α-Methyltolacyldialursäure wurde in amorphen Flocken erhalten.

0,462 g Substanz gaben 0,194 g Ag.

$C_{14}H_{12}O_5N_2Ag_2 = 504.$

Ber. Ag 42,8.
Gef. Ag 42,0.

Acetyl-α-methyl-p-tolacyldialursäure.



Die Acetylverbindung wurde mit Hilfe von wasserfreiem Chlorzink erhalten und schied sich aus verdünntem Aceton oder heißem Wasser in weißen Nadeln aus, welche bei 199° schmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,2046 g Substanz gaben 0,4344 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

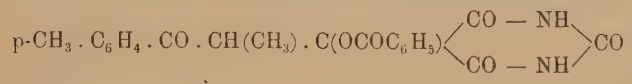
0,1844 g Substanz gaben 13,4 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_2 = 332.$

Ber. C 57,83; H 4,82; N 8,42.
Gef. C 57,90; H 4,59; N 8,328.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aceton Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; sie ist unlöslich in Ligroin.

Benzoylderivat der α-Methyl-p-tolacyldialursäure.



Die Benzoylverbindung wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Der in Chloroform unlösliche Rückstand fiel aus Alkohol und Wasser in prismatischen Nadeln aus und schmolz bei 261°.

Analyse:

0,1748 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,4156 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.

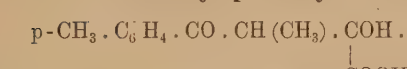
0,1680 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 10,6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{18}O_6N_2 = 394.$

Ber. C 63,96; H 4,57; N 7,11.
Gef. C 64,06; H 4,71; N 7,21.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Chloroform.

α-Methyl-p-tolacyltartronursäure.



5,5 g α-Methyltolacyldialursäure werden in 300 ccm konzentrierter Sodalösung gelöst. Nach 5stündigem Stehen der Lösung wird angesäuert, der in erheblicher Menge abgeschiedene flockige Niederschlag scharf abgesaugt, getrocknet, gepulvert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Den ungelösten Anteil kristallisiert man aus Aceton und erhält so kleine

Nädelchen, welche bei 145° sintern, bei höherer Temperatur wieder erstarren und bei 163° vollständig schmelzen. Die Säure konnte aus heißem Wasser nicht umkristallisiert werden, da sie sich hierbei sofort unter Abspaltung der Elemente des Wassers in die α-Methyltolacyldialursäure zurückverwandelt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1788 g Substanz gaben 0,3580 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

0,1938 g Substanz gaben 15,1 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{14}H_{16}O_6N_2 = 308.$

Ber. C 54,54; H 5,19; N 9,09.
Gef. C 54,61; H 4,92; N 9,10.

α-Methyl-p-tolacyltartronursäure ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Aceton nur in der Wärme, in den übrigen organischen Lösungsmitteln fast gar nicht.

Zur Bestimmung der Basizität wurden 0,385 g der Verbindung in Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ Natriumäthylatlösung titriert. Verbraucht wurden 12,18 ccm statt der für eine einbasische Säure berechneten Menge von 12,20 ccm. Die Säure ist in der äquimolekularen Menge $^1/_{10}$ N.-Natriumcarbonat klar löslich.

Das Bleisalz der α-Methyl-p-tolacyltartronursäure wurde in amorphen Flocken erhalten, abgesaugt und bei 110° getrocknet.

0,3324 g Substanz gaben 0,3682 g $PbSO_4$, entsprechend 25,15 Proz. Pb. Für ein Salz der Formel $(C_{14}H_{15}O_6N_2)_2Pb$ wurden 25,21 Proz. Pb berechnet.

α-Methyl-p-tolacylisohydantoinsäure.

$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH(CH_3) . CHOH . CO . NH . CO . NH_2$

2 g reine α-Methyltolacyltartronursäure wurden mit 150 ccm Aceton 18 Stunden gekocht. Erst nach längerem Kochen trat Lösung ein. Der beim Verdunsten des Acetons verbliebene Rückstand wurde durch Ausschütteln mit Sodalösung von unveränderter Tartronursäure befreit. Die so erhaltene α-Methyl-p-tolacylisohydantoinsäure bildete, aus verdünntem Aceton kristallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 183°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1628 g Substanz gaben 0,3532 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

0,2388 g Substanz gaben 21,8 ccm N (19°, 773 mm.)

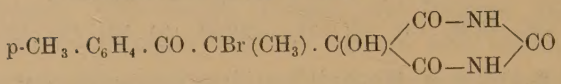
$C_{13} H_{16} O_4 N_2 = 264.$

Ber. C 59,09; H 6,06; N 10,606.
Gef. C 59,17; H 6,22; N 10,72.

α-Methyltolacylisohydantoinsäure ist in Aceton sehr leicht, in Alkohol, Äther, etwas schwieriger, in Chloroform und Benzol schwer löslich, unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,270 g verbrauchten zur Neutralisation 7,35 ccm Natriumäthylatlösung an Stelle der für eine einbasische Säure berechneten Menge von 11,36 ccm. Das Natriumsalz fiel aus, färbte sich jedoch an der Luft sofort tief violett.

α-Methyl-α-brom-p-tolacyldialursäure.



Diese Verbindung wurde wie die bromierte α-Methylphenacyldialursäure hergestellt. Sie bildete weiße Nadeln, welche bei 117° schmolzen. Beim Trocknen im Vakuum trat kein Gewichtsverlust ein.

Analyse:

0,1482 g Substanz gaben 0,0734 g AgBr.

0,2168 g Substanz gaben 14,3 ccm N (20°; 756 mm).

$C_{14}H_{13}N_5N_2Br = 369.$

Ber. Br 21,68; N 7,59.

Gef. Br 21,57; N 7,54.

α-Methyl-α-brom-p-tolacyldialursäure ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser.

Das Silbersalz der Säure wurde in der schon beschriebenen Weise hergestellt und analysiert.

0,8184 g Substanz gaben 0,6682 g AgBr, entsprechend 46,90 Proz. Ag.

Für $C_{14}H_{10}O_5N_2BrAg_3$ berechnet 46,95 Proz. Ag.

Vorstehende Arbeit wurde im Technologischen Institut der Universität Berlin Michaelis 1908 begonnen und Michaelis 1909 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus für das meiner Arbeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. Kühling, der mir die Anregung zu der Arbeit gegeben und mich bei der Ausführung derselben stets auf das liebenswürdigste unterstützt und beraten hat, bin ich zu bleibendem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 13. April 1885 wurde ich, Ludwig Link, zu Heilbronn am Neckar geboren als Sohn des Fabrikanten Ludwig Link in Heilbronn und auf die evangelische Konfession getauft. Michaelis 1893 trat ich in das dortige Kgl. Gymnasium ein, welches ich Michaelis 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Meine ersten Studienjahre brachte ich auf der Universität Heidelberg zu, in die naturwissenschaftliche Fakultät inskribiert. Oktober 1905 bis Oktober 1906 diente ich im Feld-Artillerie-Regiment 29 als Einjähriger. Michaelis 1907 bestand ich in Heidelberg das chemische Verbandsexamen. Die nächsten zwei Semester arbeitete ich im Universitätslaboratorium zu München. Michaelis 1908 in Berlin immatrikuliert, begann ich im Technologischen Institut eine selbständige Arbeit, welche ich Michaelis 1909 zum Abschluß brachte. Die Promotionsprüfung bestand ich am 24. Februar 1910.

Meine akademischen Lehrer waren in

Heidelberg: Curtius, Dittrich, Ebler, Franzen, Jannasch, Kahle, Kindermann, Königsberger, Kossel, Rathgen, Rosenbusch, Salomon, Quincke, Stollé, Thode, Troeltsch, Windelband.

München: v. Baeyer, Dieckmann, Lipps, Specht, Wieland.

Berlin: Flügge, Kühling, Nernst, Riehl, Rubens, Wichelhaus.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich für die Förderung meiner Studien zu stetem Dank verpflichtet.